

氏 名 符 立 言
授与した学位 博 士
専攻分野の名称 理 学
学位授与番号 博甲第 6 3 9 8 号
学位授与の日付 2 0 2 1 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件 自然科学研究科 学際基礎科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目 Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions of Carboxylic Acid Derivatives via Decarbonylation and Decarboxylation (脱カルボニル化および脱カルボキシル化を伴うカルボン酸誘導体の炭素-炭素結合形成反応)
論文審査委員 教授 西原 康師 教授 門田 功 准教授 高村 浩由
学位論文内容の要旨
<p>Carbon-carbon bond-forming reactions are one of the most important parts in the field of chemistry. However, conventional cross-coupling reactions for this purpose are severely limited to precious transition metal catalysts, toxic organic (pseudo)halides, and expensive organometallic reagents. In this context, carboxylic acids and their derivatives are considered as versatile surrogates for both organometallic reagents and organic (pseudo)halides due to their abundance, ready availability, and environmentally friendliness. In this PhD Thesis, the Author focuses on carbon-carbon bond formation via decarbonylative and decarboxylative cross-couplings of carboxylic acid derivatives.</p> <p>In Chapter 2, the Author focused on the palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura-type decarbonylative cross-coupling reaction of acyl fluorides with alkylboranes. This method avoided the harmful β-hydride elimination and provided a new approach to the construction of a variety of $C(sp^2)-C(sp^3)$ bonds by decarbonylation. In addition, unique carboxylic acid derivatives, acyl fluorides, were employed as the aryl source under catalysis of palladium precursors and hemilabile bidentate phosphine ligands. A variety of acyl fluorides and alkylboranes bearing electron-withdrawing and -donating functional groups were successfully transformed into the alkylated products in moderate to high yields.</p> <p>In Chapter 3, the Author focused on the transition-metal-free decarboxylative cross-coupling reaction of acyl fluorides with potassium perfluorobenzoates. The catalyst- and additive-free protocol to synthesize perfluorinated ketones which presented appealing properties in material and pharmaceutical sciences was successfully developed in an extremely environmentally friendly manner. In addition, a series of acyl fluorides, including acyl fluorides directly derived from pharmaceuticals, were found to be well tolerated even on the gram scale.</p> <p>In Chapter 4, the Author focused on the palladium-catalyzed decarbonylative and decarboxylative cross-coupling reaction of acyl chlorides and potassium perfluorobenzoates. This transformation initially combined redox-neutral decarbonylation and decarboxylation in the same reaction, meaning that both reactants could be readily prepared from abundant and inexpensive aromatic carboxylic acids. The $Pd(dba)_2/PCy_3$ catalytic system overcame the major challenge of simultaneous decarboxylation and decarbonylation. This reaction resulted in the construction of new $C(sp^2)-C(sp^2)$ bonds and the generation of perfluorinated biaryls bearing a variety of functional groups.</p> <p>Through this PhD thesis, the Author has described innovative and environmentally friendly methods for converting carboxylic acid derivatives into coupling products and constructing various carbon-carbon bonds via decarbonylation and decarboxylation.</p>

論文審査結果の要旨

申請者は、本学位論文において脱カルボニル化および脱カルボキシ化を伴うクロスカップリングを瑠璃用として、様々な炭素－炭素結合を構築するための効率的かつ環境に優しい新しい手法を開発した。

まず、パラジウム触媒による脱カルボニル化クロスカップリング反応を介してアルキルボランと $C(sp^2)$ - $C(sp^3)$ 結合を形成するために、アシルフッ化物を求電子剤として利用した。パラジウム触媒を用いたアシルフッ化物と β -水素を含むアルキルボランの脱カルボニル化クロスカップリングを開発し、様々な $C(sp^2)$ - $C(sp^3)$ 結合の形成を可能とする高効率な合成経路を提供した。この脱カルボニル化反応は、高い反応温度を必要とするが、多様な基質に適用可能で、官能基許容性も高い。

また、フッ化アシルとペルフルオロ安息香酸カリウムから、金属触媒を必要としない脱カルボキシ化を伴うカップリング反応を開発し、様々な非対称ケトンを合成した。従来の遷移金属触媒を用いたクロスカップリング反応と比較して、本反応は極めて環境に優しい反応であり、ペルフルオロ化ビアリアルケトンを与える。ペルフルオロフェニル基を生成物に導入できる本手法は、非常に化学選択的に進行する。

さらに、脱カルボニル化と脱カルボキシ化の両方を伴うパラジウム触媒を用いた塩化アシルとペルフルオロ安息香酸カリウムのクロスカップリング反応により、ペルフルオロ化ビアリアルを合成した。この反応は、酸化還元中性条件下で脱カルボニル化と脱カルボキシ化が同時に進行するユニークな反応である。従来の非対称ビアリアルを合成するためのクロスカップリング法と比較して、本合成法は、両方の基質を豊富で安価な芳香族カルボン酸から容易に調製することが可能である。

以上のように、申請者は、脱カルボニル化および脱カルボキシ化クロスカップリングを介して様々な炭素－炭素結合を構築するための効率的かつ環境に優しい合成法を開発し、従来の求電子剤および求核剤の代替物としてカルボン酸誘導体を利用するための新しい概念を提供した。これらの成果により、新規なカップリング反応が開発され、有機合成化学分野への波及効果が期待できる。

したがって、本論文は、博士（理学）の学位に相当するものと認める。